

Beschreibung

5 Dekormaterial aus Cycloolefin-Oligomeren

Die Erfindung betrifft ein Material, welches sich aufgrund seiner technischen Eigenschaften, insbesondere seiner optischen Eigenschaften hervorragend als Dekormaterial eignet. Bei dem Material handelt es sich um oligomere Cycloolefine, 10 insbesondere Cycloolefin-Homooligomere sowie Cycloolefin-Co-Oligomere, die durch einen hohen Brechungsindex und eine hohe Abbé-Zahl gekennzeichnet sind.

Dekormaterialien rekrutieren sich gewöhnlich aus Materialien, die das menschliche Ästhetikempfinden positiv beeinflussen. Dies geschieht häufig durch die 15 Formgebung, aber auch durch optische Eigenschaften wie Farbe, Trübung, Klarheit, Reflexionsvermögen, Brillanz etc. So spricht z.B. gebrochenes Glas, insbesondere wenn dieses gefärbt ist, das menschliche Ästhetikempfinden positiv an, so dass gebrochenes und gegebenenfalls gefärbtes Glas heute mit großem Erfolg als Dekormaterial vermarktet wird.

20 Viele Kunststoffe sind - wie Glas - größtenteils amorph und verhalten sich wie eine erstarrte Schmelze. Kommen dann noch andere Eigenschaften, wie hohe Transparenz, hoher Brechungsindex und hohe Abbé-Zahl hinzu, eignen sich diese Kunststoffe ideal für den Einsatz als Dekormaterial.

25 Dekormaterialien aus z.B. Acrylglas oder Polycarbonat z.B. in Form von größeren Diamanten oder größeren Juwelen sind bereits bekannt. Diese zeichnen sich bereits durch hohe Transparenz bzw. Farblosigkeit, aber auch hohe spezifische Dichte aus, weisen aber andererseits auch den Nachteil auf, dass ihre Schmelzen sehr hohe Festigkeiten aufweisen, da sie auf Strukturmaterialien für Spritzguss und Folien 30 basieren. Um in eine gewünschte Form gebracht zu werden, müssen diese mittels Spritzgussmaschinen verarbeitet werden. Dies ist zum einen aufwendig und zum anderen teuer, da der Ausstoß pro Zeiteinheit gering ist. Weiterhin nachteilig ist, dass die Oligomere dieser Materialien toxischen Grenzwerten unterliegen.

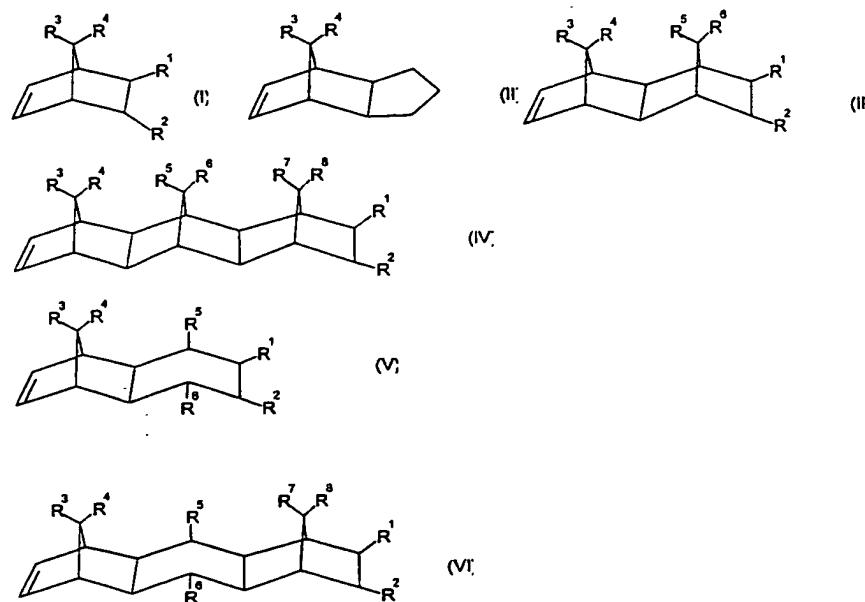
Es bestand nach wie vor ein Bedürfnis nach einem preiswerteren, einfacher herzustellenden, nicht toxischen und transparenten Dekormaterial, beispielsweise in Tropfenform.

Die vorliegende Erfindung stellt nun ein solches Dekormaterial zur Verfügung. Die Erfindung betrifft dementsprechend ein Dekormaterial, welches aus einem Cycloolefin-Homo- oder -Co-Oligomeren besteht, dessen Brechungsindex bevorzugt zwischen $n_D = 1,50$ bis $1,60$, besonders bevorzugt $n_D = 1,52$ bis $1,55$ und ganz besonders bevorzugt bei $n_D = 1,5435$ (jeweils gemessen bei 25°C) liegt und dessen Abbé-Zahl bevorzugt zwischen 50 und 60 , besonders bevorzugt 52 bis 58 und ganz besonders bevorzugt bei 56 liegt.

Unter einem Cycloolefin-Co-Oligomeren wird ein Oligomer verstanden, welches aus mindestens einem cyclischen Olefinmonomeren und mindestens einem acyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist. Unter einem Cycloolefin-Homooligomeren wird ein Oligomer verstanden, welches aus gleichen oder verschiedenen cyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist.

Geeignete monomere Cycloolefine sind solche der Formeln I, II, III, IV, V oder VI:

20

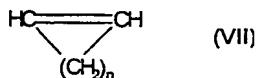


25

In diesen Formeln sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffrest; oder zwei oder mehrere der Reste R¹ bis R⁸ sind cyclisch miteinander verbunden, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben können. Bevorzugte C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffreste sind beispielsweise lineare oder verzweigte C₁-C₈-Alkylreste, C₆-C₁₈-Arylreste, C₇-C₂₀-Alkylenarylreste oder cyclische C₃-C₂₀-Alkylreste oder acyclische C₂-C₂₀-Alkenylreste.

5

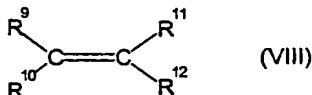
Weitere einsetzbare Cycloolefine sind mono-cyclische Olefine der Formel VII:



Hierin ist n eine Zahl von 2 bis 10.

10

Geeignete acyclische Olefine sind solche der Formel VIII:



Hierin sind R⁹, R¹⁰, R¹¹, und R¹² gleich oder verschieden und bedeuten unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest, z.B. einen C₁-C₈-Alkylrest oder C₆-C₁₄-Arylrest.

20

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Cycloolefin-Co-Oligomere geeignet, welche mindestens ein Cycloolefin der Formeln I bis VI und mindestens ein acyclisches Olefin der Formel VIII als Comonomer enthalten. Dabei sind als acyclische Olefine VIII solche bevorzugt, die insgesamt 2 bis 20 C-Atome aufweisen, insbesondere unverzweigte acyclische Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder Butylen. Der Anteil an Einheiten acyclischer Olefine der Formel VIII im Oligomeren beträgt bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Cycloolefin-Co-Oligomers.

25

30

Unter den vorstehend beschriebenen Cycloolefin-Homoooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornen-Grundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Besonders bevorzugt sind auch 5 Cycloolefin-Co-Oligomere, die Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Wiederum besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Co-Oligomere, welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% an Ethyleneinheiten enthalten (bezogen auf das Gewicht des Co-Oligomeren). Von diesen wiederum ganz besonders bevorzugt sind 10 Norbornen/Ethylen-Co-Oligomere.

Erfindungsgemäß wird unter einem Oligomeren ein Material verstanden, welches aus mehr als zwei Monomerbausteinen aufgebaut ist, aber noch kein Polymer ist, d.h. die Anzahl der verketteten Monomere ist nach oben hin durch die

15 Verschlaufungslänge (s. bzw. Ferry: „Viscoelastic properties of Polymers“, Wiley 1980, S. 247ff) begrenzt.

Im Bereich unterhalb des sog. kritischen Molekulargewichtes M_c , welches der doppelten Länge des Verhängungsmolekulargewichts (auch Entanglement-Molekulargewicht) M_e entspricht, zeigt das Oligomer ein newtonisches 20 Fließverhalten, d. h. der Logarithmus des Molekulargewichtes, $\log M_w$, ist dem Logarithmus der Nullscherviskosität, $\log \eta_0$, direkt proportional und hat die Steigung $m = 1$. Oberhalb des Logarithmusses des kritischen Molekulargewichtes, $\log M_c$, beträgt der Wert der Proportionalitätskonstanten $m = 3,4$.

25 Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Monomeren, insbesondere bei den Norbornen- und Ethylen-Monomeren liegt die Verschlaufungslänge bei $M_c = 2 * M_e = 10.000$ g/mol, bevorzugt bei $M_c = 2 * M_e = 8.500$ g/mol, insbesondere bei $M_c = 2 * M_e = 7.200$ g/mol. Ebenso lassen sich die erfindungsgemäßen Cycloolefin-Co-30 Oligomere durch ein Molekulargewicht (Bestimmung über Gelpermeationschromatographie GPC bei 35 °C in CHCl_3) von 5.000 g/mol, bevorzugt 4.250 g/mol, besonders bevorzugt 3.600 g/mol beschreiben. Hierbei ist M_c das kritische Molekulargewicht und M_e das Entanglement-Molekulargewicht.

Vorteilhaft für die Herstellung von kugelförmigem Dekormaterial ist es, wenn die intrinsische Viskosität (bestimmt gemäß ISO 16289 bzw. DIN 53728 bei 135 °C in Dekalin) des Cycloolefin-Co-Oligomeren im Bereich von $[\eta] \leq 25$, bevorzugt $[\eta] \leq 20$, insbesondere $[\eta] \leq 18$ liegt. Liegt die Verschlaufungslänge über $M_c = 2 * M_e > 10.000$ g/mol oder das Molekulargewicht über 5.000 g/mol, ist das aufgeschmolzene Material nicht mehr tropfbar, was dazu führt, dass sich beim Ausformen der Tropfen Fäden ziehen und durch das weitere Absetzen von Polymerschmelze auf diese Fäden sog. Perlenschnüre bilden. Ist andererseits die Verschlaufungslänge kleiner als $M_c = 2 * M_e = 6.000$ g/mol oder das Molekulargewicht geringer als 3.000 g/mol, so wird die Polymerschmelze so dünnflüssig, dass sich keine regelmäßigen Tropfen mehr ausbilden, sondern eher längliche Gebilde.

Für bestimmte Dekoreffekte hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Dichte der Polymerkugeln des Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren geringfügig unter 1,0 g/cm³ liegt, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,99 bis 1,00 g/cm³, bevorzugt 0,95 bis 1,00 g/cm³, insbesondere 0,90 bis 0,99 g/cm³ liegt. Dies eröffnet die Möglichkeit, Schwimmerperlen mit hohem Glanz und hoher Brechkraft bereitzustellen. Andere Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen haben zwar ebenfalls eine Dichte < 1,00 g/cm³, haben aber nicht den entsprechenden Glanz bzw. den hohen Brechungsindex. Materialien wie Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat haben eine solch hohe Dichte, dass man Dekorationsperlen aus diesem Material nicht mit einer Dichte < 1,00 g/cm³ herstellen kann. Bei der Herstellung der Dekorationsperlen aus Cycloolefin-Homooligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren kann man jedoch je nach Verfahrensbedingungen verschiedene Dichten um 1,00 g/cm³ erhalten.

Die Herstellung der Cycloolefin-Oligomere geschieht zweckmäßigerweise durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganylen werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A-0 156 464 beschrieben. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefin-Co-Polymeren (COC) mit

Katalysatoren, basierend auf löslichen Metallocenkomplexen, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dekormaterialien besonders bevorzugt sind. Um bei der Polymerisation mit Aluminiumorganylen die entsprechenden Molekulargewichte zu erhalten, wird die Kettenlängenzunahme mittels Viskositätsmessung beobachtet und bei Erreichung des kritischen Molekulargewichtes M_c die Polymerisation durch Zugabe von Wasserstoff geregelt bzw. zum Stillstand gebracht.

5

Die so hergestellten Cycloolefin-Oligomere zeichnen sich durch eine sehr geringe Trübung (gemessen nach ISO 14782) von 1 – 10 %, bevorzugt 2 – 8 %, besonders bevorzugt 3 – 6 % aus. Sie besitzen eine Klarheit / Lichttransmission (gemessen nach DIN EN ISO 13468-1) von 90 – 99 %, bevorzugt 92 – 98 %, besonders bevorzugt 94 – 97 % sowie eine Brillanz (gemessen nach DIN EN ISO 2813) von 85 – 140 %, bevorzugt 90 – 135 %, besonders bevorzugt 95 – 130 %. Ihr Brechungsindex (gemessen nach DIN EN ISO 489) liegt bei $n_D = 1,50$ bis $1,60$, insbesondere $n_D = 1,52$ bis $1,55$ und besonders bevorzugt bei $n_D = 1,5435$ und ihre Abbé-Zahl (gemessen nach DIN EN ISO 489) bei 50 bis 60, insbesondere bei 52 bis 58 und besonders bevorzugt bei 56.

10

15

20

25

Das erfindungsgemäße Dekormaterial aus den Cycloolefin- Oligomeren kann jede beliebige Form annehmen, z.B. Kugel-, Zylinder- oder Plattenform; besonders bevorzugt ist die Kugelform, z.B. in Gestalt von Tropfen oder abgeflachten Kugeln. Um solche Formen herzustellen, wird das Cycloolefin- Oligomere z.B. in einem Extruder aufgeschmolzen und dann beispielsweise auf ein Transportband getropft bzw. ausgebracht. Zur Herstellung von Strängen oder Platten kann das Cycloolefin- Oligomer beispielsweise durch eine Lochdüse oder Spaltdüse extrudiert und aufgenommen werden.

30

Verwendet man ein Cycloolefin-Oligomer mit einer Dichte, die geringfügig über $1,0 \text{ g/cm}^3$ - also der Dichte von Wasser – liegt, d. h. zwischen $1,0$ bis $1,02 \text{ g/cm}^3$, so lassen sich durch Variation der Abkühlbedingungen Vakuolen in den Tropfen 'einfrieren', die zu einer geringfügigen Erniedrigung der Gesamtdichte der erhaltenen Tropfen (Kugeln, abgeflachte Kugeln) führen. Man erhält so Produkte, deren Dichte

um 1,0 herum schwankt bzw. unter 1,0 g/cm³ liegt, was dazu führt, dass das erhaltene Dekormaterial je nach Dichte der Tropfen, in Wasser gegeben, zum Teil aufschwimmt, zum Teil im Wasser schwebt und zum Teil absinkt.

5 Das erfindungsgemäße Dekormaterial kann beispielsweise als Füllung von Glasvasen, in Kombination mit natürlichen und nichtnatürlichen Dekorationsmaterialien wie beispielsweise gefärbter Sand, Nelken, Aluminiumhobelspanen, Moos, getrocknetem und/oder frischen Blumen bzw. Blumengestecken, Gräsern usw. eingesetzt werden.

10 Ferner wird das beanspruchte Dekorationsmaterial auch als Blickfang in Schaufenstern ausgestreut bzw. als Tischdekoration als Auslegware verwendet. Eine weitere Anwendung für das Dekorationsmaterial ist das Befüllen von Gefäßen und das Draufplatzieren von Kerzen vorzugsweise in Form von sog. Teelichern.

15 Hierbei kommt dem beanspruchten Dekorationsmaterial aus Cycloolefin-Oligomeren zu gute, dass die Schmelze gemäß Brandklassenverordnung DIN 4102-1 auf die Baustoffklasse B1 und B2 sowohl die Baustoffklasse B2 (Kantenbeflammmung im Brennkasten nach DIN 50050-1) als auch die Anforderung an die Baustoffklasse B1 erfüllt und somit schwer entflammbar ist.

20 Dekorationsperlen bestehend aus Cycloolefin-Oligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren haben, wenn sie als Kugeln, abgeflachte Kugeln bzw. Ellipsoid verwendet werden, die Eigenschaft, dass sich das Umgebungslicht bzw. das Licht von gerichteten oder ungerichteten Lichtquellen in ihren Grenzflächen bündelt und es somit zu einer Lichtverstärkung kommt. Dieser Effekt ist vergleichbar mit einem Hohlspiegel, wenn sich die Lichtquelle zwischen Brennpunkt und Hohlspiegeloberfläche befindet und es somit zu einem vergrößerten virtuellen Bild kommt.

30 Meßmethoden

Es wurden die folgenden Meßmethoden zur Bestimmung von Produkteigenschaften verwendet:

Bestimmung des Verschlaufungsgrades

Die Abhängigkeit der Nullscherviskosität linearer Oligomere / Polymere vom Molekulargewicht gliedert sich in zwei Bereiche:

- 5 $\eta_0 \propto M_w$ für $M_w < M_c$ wobei M_w = Gewichtsmittel des Molekulargewicht
 $\eta_0 \propto M_w^{3,4}$ für $M_w > M_c$ wobei M_c = kritisches Molekulargewicht

Polymere mit einem höheren Molekulargewicht als das kritische Molekulargewicht M_c können Verschlaufungen ausbilden, woraus die sehr viel höhere Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität resultiert.

- 10 Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität resultiert.

Trägt man nun in ein doppelt-logarithmisches Diagramm $\log M_w$ gegen $\log \eta_0$, d. h. den Logarithmus des Gewichtsmittels des Molekulargewichts gegen den Logarithmus der Nullscherviskosität, auf, so hat man im Bereich niederer Werte eine direkte Proportionalität zwischen $\log M_w$ und $\log \eta_0$. Dies ist der Newtonische Bereich einer Polymerschmelze, welcher den Oligomeren zugerechnet wird. Erst oberhalb des kritischen Molekulargewichts, beginnen die Oligomere sich zu verschlaufen, sodass man sie dann Polymere nennt. Die Steigung in der Auftragung $\log M_w$ gegen $\log \eta_0$ ist dann 3,4.

- 20 Man bestimmt das kritische Molekulargewicht also durch Auftragung verschiedener Gewichtsmittel des Molekulargewicht gegen die korrespondierende Nullscherviskosität und erhält eine Auftragung, die im unteren Molekulargewichtsbereich die Steigung $m = 1$ und im höhere Molekulargewichtsbereich die Steigung $m = 3,4$ besitzt. Dort, wo sich beide Geraden schneiden, ist das kritische Molekulargewicht M_c .

25

Bestimmung der intrinsischen Viskosität

- Die Ableitung der Viskosität nach der Konzentration wird als verallgemeinerter Staudingerindex $\{\eta\}$ bezeichnet. D. h. $\delta \ln \eta / \delta c_2 = \{\eta\}$. Durch Grenzwertbildung $c \rightarrow 0$ (Grenzfall unendlicher Verdünnung) und $\gamma / \delta s \rightarrow 0$ (Grenzfall unendlich kleiner Scherraten) erhält man den Staudingerindex, welcher anschaulich gesehen das

Volumen darstellt, das von Knäueln, die von einem Gramm Polymer gebildet werden, in unendlich verdünnter Lösung ausgefüllt wird:

$$\lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ r \rightarrow 0}} \{\eta\} = [\eta] = \lim_{\substack{c_2 \rightarrow 0 \\ r \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{Spec}}}{c}$$

mit $[\eta]$: ml / g und c_2 = Konz. des Oligomeren in der Lösung

5 Da es sich bei dem Staudingerindex (intrinsic viscosity) um einen Grenzwert handelt, wird zur Ermittlung die reduzierte Viskosität verwendet. Diese wird bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt und kann mit Hilfe von empirischen Gleichungen auf $c_2 = 0$ extrapoliert werden.

10 Gemessen wird der Staudingerindex in Kapillarviskosimetern, wobei man geringe Mengen des Oligomeren oder Polymeren in einer Konzentrationsreihe in CHCl_3 löst und die Zeit misst, die diese Lösung durch das Kapillarviskosimeter benötigt. Diese Zeiten werden um die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels verringert. Eine Tabelle über die Durchlaufzeiten gibt die dazugehörige Viskosität an. Diese wird durch die Konzentration des Oligomers in der Lösung geteilt und gegen die 15 Konzentration aufgetragen. Die Extrapolation dieser Konzentrationsreihe gegen 0 ergibt den Staudingerindex.

Im folgenden wird die Erfindung an hand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Herstellung eines Cycloolefin-Co-Oligomers

Herstellung von tetracyclododecen/Ethylen- und Norbornen/Ethylen-Co-Oligomeren

(Die Abbruchreaktion wird durch Versetzen der reaktiven Lösung mit Aceton herbeigeführt, die Einbauraten Ethylen / Norbornen durch den Wasserstoffanteil 25 geregelt.)

600 cm³ einer Lösung von Tetracyclododecen (TCD) oder Dicyclopantadien (DCPD) in Toluol wird in einen 1,5 dm³ Autoklaven vorgelegt, welcher vorab hinreichend mit Ethylen gereinigt wurde. 5 cm³ einer Methylalumininoxanlösung in Toluol (Crompton; 30 10% Stärke bezogen auf das Gewicht der Methylalumininoxanlösung mit einer molekularen Masse von 1.000 g/mol gemäß kryoskopischer Bestimmung) werden im Gegenstrom in den Reaktor dosiert, welcher in geeigneter Weise vorbereitet wurde,

d.h. vorher evakuiert und frei von Luftfeuchtigkeit bereitgestellt wurde, und 10 Min.
bei 70 °C gerührt. Diese Lösung wird dann mit Ethylen oder einer Mischung von
Ethylen und 5 % Wasserstoff durch mehrfachen Druckausgleich gesättigt. Eine
Lösung von 0,004 mMol des Metallocenkomplexes $[Me_2C(Ind)_2]ZrCl_2$ in 10 cm³
5 Methylalumininoxanlösung in Toluol wird nach einer Aktivierungszeit von 15 min.
zugegeben. Die Aktivierung erfolgt durch chemische Reaktion der beiden
Komponenten miteinander. Mittels Röhren (750 Upm.) wird die Oligomerisation
durchgeführt bis ein vollkommener Ethylenverbrauch von 7 Litern eingetreten ist,
wobei der Ethylendruck durch weitere Dosierung aufrechterhalten und die
10 Temperatur bei 70 °C beibehalten wird.

Nach Ende der Reaktionszeit wird die Lösung in einen Behälter abgelassen und
sofort mit 5 dm³ Aceton versetzt, für 10 min. gerührt und der ausgefällte
Niederschlag des Cycloolefin-Co-Oligomeren anschließend abgefiltert. Der
15 Filterkuchen wird abwechselnd mit drei Portionen einer 10 %igen HCl-Lösung und
Aceton gewaschen, der Rückstand mit Aceton aufgeschlämmt und erneut gefiltert.
Das Oligomer, welches auf diese Weise gereinigt wurde, wird bei 45 °C unter
reduziertem Atmosphärendruck (0,2 bar) für 15 Stunden getrocknet.

20 Eigenschaften des Oligomeren: Man erhält nach der oben beschriebenen Methode
ein Oligomer, welches glasklar sowie aufgrund des molekularen Aufbaus bzw. der
Anordnung von Ethylen und Norbornen vollkommen amorph ist. D. h. das
Cycloolefin-Oligomer hat keinerlei Kristallgitter und somit auch keinerlei kristalline
Anteile. Es erstarrt glasartig und kann durch Erwärmen über den sog. Glaspunkt
25 wieder verflüssigt werden. Sinkt die Temperatur unter die Glastemperatur, so erstarrt
das Cycloolefin-Oligomer wieder glasartig mit hoher Transparenz und hohem Glanz.

Herstellung eines Dekormaterials

Das TCD-Oligomere aus Beispiel 1 wurde nach dem **Rotoform-Verfahren** der Fa.
30 Sandvik / Fellbach (s. Abb. 1) zu Pastillen verarbeitet. Das Pastillier-Verfahren
besteht aus dem Sandvik-Rotoform Tropfenformer (1), mit dem die flüssige
Oligomerschmelze auf ein kontinuierlich umlaufendes Stahlband (2) aufgebracht
wird. Kühlwasser (3) wird an die Unterseite des Stahlbandes gesprüht und der so

optimierte Wärmeaustausch lässt die Tropfen rasch erstarren. Mit diesem Verfahren werden geschmolzene Produkte direkt in Granulate und Pastillen geformt, sodass das Zerkleinern oder Mahlen völlig überflüssig ist. Dieses reduziert Kosten und verhindert Umweltbelastungen durch Staub oder Lärm.

5

Mit dem kontinuierlich arbeitenden Sandvik Stahlbandkühler wird ein indirekter Wärmeaustausch vollzogen, so dass weder die Oligomerschmelze noch das Kühlwasser verunreinigt werden und das Wasser problemlos abgeleitet oder ins System zurückgeführt werden kann. Die in diesen Anlagen hergestellten Pastillen sind so abriebfest, dass die Arbeitsumgebung selbst bei großen Durchsätzen staubfrei bleibt. Es sind also keinerlei Maßnahmen zur Abluftreinigung nötig.

10

Damit bietet dieses System die Kombination aus einfachem verfahrenstechnischen Aufbau, hohem Wirkungsgrad, ausgezeichneter Produktqualität und minimaler 15 Umweltbelastung.

15

Zur Herstellung der Dekorationsperlen mit unterschiedlicher Dichte ist es nötig, die Abkühlbedingungen gezielt zu steuern. Wenn man Dekorationsperlen mit einer Dichte über $1,00 \text{ g/cm}^3$ erhalten will, so muss der Abkühlprozess derart gesteuert werden, dass die Schmelze mindestens unter die sog. Giastemperatur abgekühlt wird. Im Fall der Cycloolefin-Oligomeren liegt die Glastemperatur zwischen 60 und 20 70 °C, bevorzugt zwischen 62 und 68 °C und besonders bevorzugt bei 65 °C.

20

Über die Abkühlrate bzw. Abkühlgeschwindigkeit, die sich aus der Differenz der 25 Schmelztemperatur sowie der Temperatur des Kühlmediums und der Verweilzeit ergibt, kann man das Abschrecken bzw. das Erstarren der Schmelze steuern. Da die Schmelze von außen, d. h. der Grenzfläche des Oligomerentropfens zur Luft bzw. zum Stahlband, nach innen abköhlt, bilden sich je nach Abkühlrate durch die Schwindung der Cycloolefin-Oligomerenschmelze unterschiedlich große Vakuolen.

30

Über die Größe der Vakuolen lässt sich die Gesamtdichte der Dekorationsperlen steuern und es lässt sich damit erreichen, dass manche Dekorationsperlen die Dichte von $1,02 \text{ g/cm}^3$, d. h. ohne Vakuolen sind und damit z.B. in Wasser absinken, sowie, dass manche genau die Dichte von $1,00 \text{ g/cm}^3$ haben und damit z.B. in

Wasser schweben, sowie manche eine geringere Dichte unter 1,00 g/cm³ haben und damit z. B auf der Wasseroberfläche schwimmen.

Zur Beschickung des Rotoformers zur Herstellung der Dekorationsperlen wird entweder ein Schmelzestrom aus dem Synthesereaktor abgeleitet oder schon vorher hergestelltes Cycloolefin-Oligomer in einem statischen Mischer bzw. durch einen Extruder eingebracht und aufgeschmolzen und über beheizte Schmelzeleitungen zum Rotoformer geleitet. Wichtig ist hierbei, dass die Schmelze zum einen homogen aufgeschmolzen ist und zum anderen, dass die Schmelze frei von Gasen ist. Dies wird im Falle des statischen Mischers durch ein Vakuum über der Schmelze erreicht, beim Extruder ent gast dieser durch die Verdichtung der Schmelze gegen den Förderstrom und bei der Beschickung durch die Synthese anlage sind aufgrund der Verfahrensbedingungen keinerlei Gase in der Schmelze vorhanden.

Eingeschleppte Gase in der Schmelze führen dazu, dass sich beim Formen der Dekorationsperlen im Rotoformer aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Luft und Oligomerschmelze sehr kleine Bläschen bilden, und zwar vorzugsweise an deren Oberfläche, die dann die Brillanz der Perlen beeinträchtigen, da sie aufgrund ihrer geringen Größe das Licht stark streuen. Solche Dekorationsperlen wirken trüb im Vergleich zu denen, deren Schmelze frei von Blasen ist. Überraschenderweise stört die sich gegebenenfalls im Inneren bildende Vakuole die Brillanz einer Dekorationsperle nicht, sondern liefert zusätzlich interessante Brechreflexe.

Ein weiterer Grund, keine Gase, insbesondere Sauerstoff, in der Schmelze einzuschließen, ist der mögliche oxidative Angriff der Monomeren in den Cycloolefin-Oligomeren, die durch oxidativen Abbau zu einer ungewollten Gelb- bis Braunfärbung führen kann.

Die Temperatur der Oligomerschmelze liegt zwischen 150 und 300 °C, bevorzugt zwischen 180 und 280 °C und besonders bevorzugt zwischen 200 und 260 °C. Die intrinsische Viskosität der Schmelze liegt bei diesen Temperaturen bei ≤ 15 Pas, bevorzugt ≤ 12 Pas und besonders bevorzugt bei ≤ 10 Pas. Die Herstellungsbedingungen werden so gewählt, dass die Schmelze hinreichend

hochviskos ist, um große Tropfen zu bilden, aber gleichzeitig so niedrigviskos ist, dass sich beim Ausbringen der Schmelze auf das Sandvikband keine Fäden aus der Schmelze ziehen. Die Temperatur des Kühlmittels muss mindestens kleiner als die Glasübergangstemperatur des Cycloolefin-Oligomeren sein, damit diese sich entsprechend ausformen und verfestigen. Ferner muss die Verweilzeit auf dem Sandvikband so lange sein, dass die Oligomerschmelze unter den Glaspunkt abkühlt, da sonst die Gefahr besteht, dass die Dekorationsperlen beim Absacken bzw. Verpacken zusammenbacken. Eine für die Anwendung wesentliche Eigenschaft der Cycloolefin-Homo-Oligomeren bzw. Cycloolefin-Co-Oligomeren ist, dass sie nach dem Erstarren nicht klebrig sind und somit nicht durch Van-der-Wals-Kräfte oder sonstige Adhäsionskräfte aneinander kleben. Die benötigte Kühltemperatur für das Kühlwasser bewegt sich in den Grenzen zwischen 5 bis 70 °C, vorzugsweise zwischen 10 °C und 25 °C und besonders bevorzugt zwischen 15 und 20 °C.

Die Form und Größe der Dekorationsperlen lässt sich über die Menge der ausgetragenen Schmelze, die Bandgeschwindigkeit, die Schmelzetemperatur sowie die Abkühlrate bzw. Temperaturdifferenz zwischen der Schmelzetemperatur und dem Kühlmedium sowie die Verweilzeit variieren. So lassen sich bei geeigneten Bedingungen, d. h. relativ kalte Schmelzetemperatur, langsame

Bandgeschwindigkeit, geringe bis mittlere Schmelzemenge und hohe Gegenkühlung Dekorationsperlen von nahezu perfekter Kugelform herstellen. Bei sehr hohen Schmelzetemperaturen, hoher Bandgeschwindigkeit, hoher Schmelzemenge und geringer Gegenkühlung erhält man eher länglich ellipsoide Dekorationsperlen.

Das Verhältnis der Achsen a:b:c der Dekorationsperlen kann in den Grenzen 1:1:1 (ideale Kugelform) bis 10:1:1 bzw. 1:10:1 oder 1:1:10 (ellipsoide Form) schwanken.

Prozessbedingt kann es zu einer Abweichung von der Kugelform kommen, da die Schmelze auf dem Kühlband abgesetzt wird und es im anfangs noch geschmolzenen Zustand unter dem Eigengewicht entsprechend der Gravitation zur

Abflachung der Seite kommen kann, die mit dem Kühlband direkt im Kontakt steht.

Die Abflachung wird auch dann begünstigt, wenn die Kühltemperatur des Bandes des Rotoformers besonders kalt ist. Dann ist der Wärmeübergang zu diesem Band besonders hoch, während der Wärmeübergang zur umgebenden Luft geringer ist, da

sowohl die Oligomerschmelze wie auch die Luft keine gute Wärmeleitfähigkeit besitzen. Somit kühlt die Schmelze an dieser Phasengrenze langsamer ab als zum Band hin, was ein Nachfließen der Schmelze begünstigt. Dies kann man verhindern bzw. beeinflussen, in dem man die Luft, welche die auf dem Kühlband liegenden Dekorationsperlen umgibt, zusätzlich abköhlt.

5

Eigenschaften der so hergestellten Dekormaterialien

Verwendet wurde ein Cycloolefin-Co-Oligomer bestehend auf Ethylen und Norbornen mit einem Molekulargewicht $M_w = 3.700 \text{ g/mol}$ (bestimmt durch GPC bei 10 35°C in CHCl_3). Die Bedingungen zur Herstellung der Dekorationsperlen wurde wie folgt gewählt:

15

Beispiel 1:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der 20 Schmelze betrug 190°C und die Temperatur des Lochrohres 225°C .

Die Kühlzone 1 wurde auf 10°C bei einem Wasserdurchsatz von $7 \text{ m}^3/\text{h}$, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 10°C bei einem Wasserdurchsatz von $12 \text{ m}^3/\text{h}$ sowie die Luftkühlung auf 20°C und $5.000 \text{ m}^3/\text{h}$ geregelt.

Die Tropffrequenz wurde auf 65% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die 25 Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 30 sec.

Beispiel 2:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 180°C und die Temperatur des Lochrohres 215°C .

Die Kühlzone 1 wurde auf 7 °C bei einem Wasserdurchsatz von 10 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 7 °C bei einem Wasserdurchsatz von 18 m³/h sowie die Luftkühlung auf 10 °C und 5.000 m³/h geregelt.

Die Tropffrequenz wurde auf 75% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 60 sec.

5

Beispiel 3:

Die Durchsatzmenge der Oligomerschmelze, welche aus dem Synthesereaktor zum Sandvikband geführt wird, wurde auf 1,5 to/h pro Band geregelt. Die Temperatur der Schmelze betrug 185 °C und die Temperatur des Lochrohres 220 °C.

10

Die Kühlzone 1 wurde auf 8,5 °C bei einem Wasserdurchsatz von 8,5 m³/h, die Kühlzone 2 ebenfalls auf 10 °C bei einem Wasserdurchsatz von 15 m³/h sowie die Luftkühlung auf 15 °C und 5.000 m³/h geregelt.

15

Die Tropffrequenz wurde der 70% der Bandgeschwindigkeit eingestellt. Die Verweilzeit auf dem Sandvikband war ca. 45 sec.

Eigenschaften der Dekorationsperlen:

Beispiel	Dichte [g/cm ³]	Abbé- Zahl	Trübung [%]	Klarheit [%]	Brillanz [%]	Staudingerindex [ml/g]	Brechungsindex n_D (25 °C)
1	1,02	56	2	98	135	18	1,5435
2	0,95	54	2	98	135	18	1,5435
3	1,00	55	2	98	135	18	1,5435

20

25

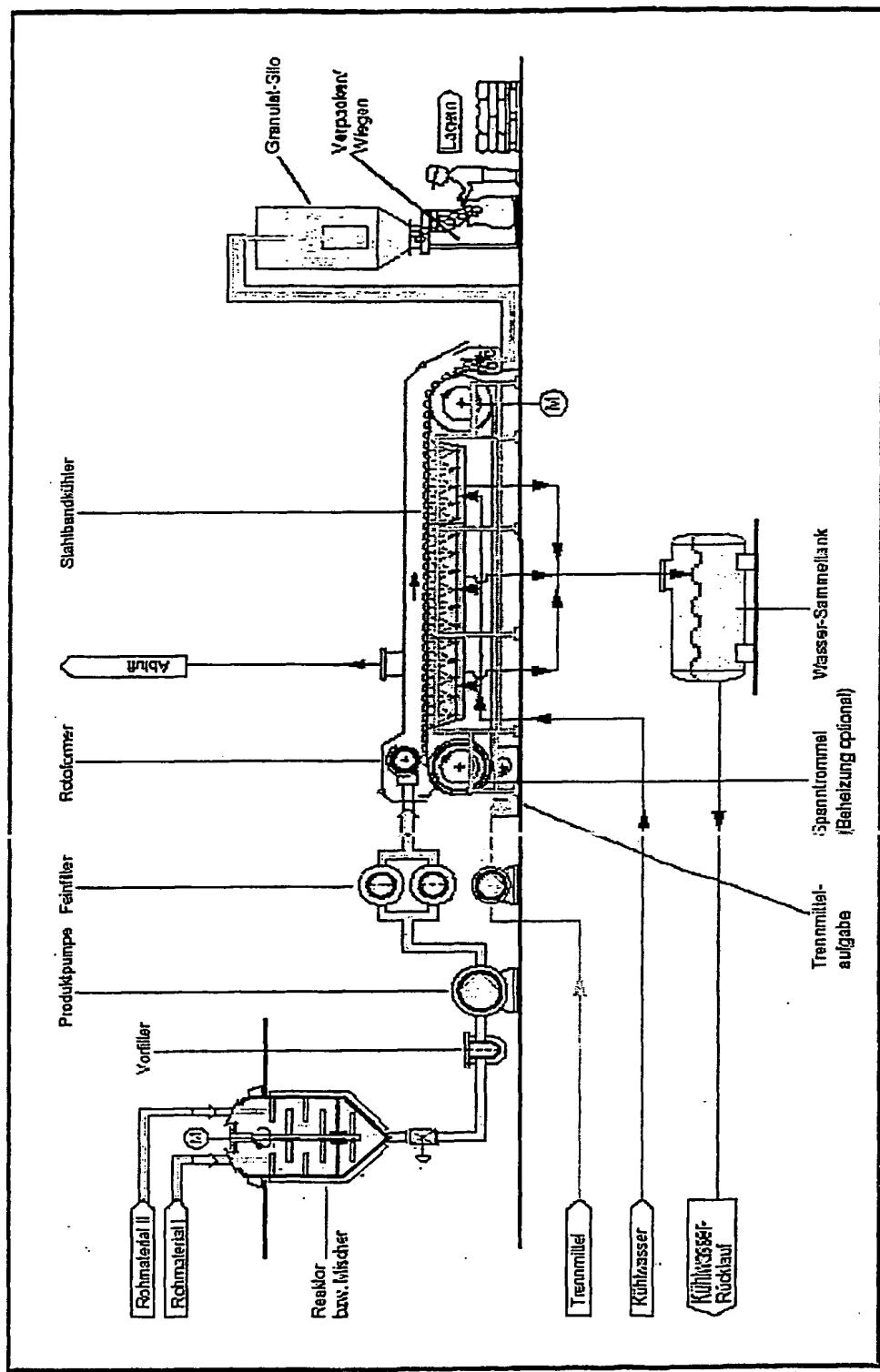
Patentansprüche

1. Dekormaterial, welches aus einem Cycloolefin-Co-Oligomeren besteht, dessen Brechungsindex zwischen n_D (25 °C) = 1,50 bis 1,60 liegt und dessen Abbé-Zahl zwischen 50 und 60 liegt.
2. Dekormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer aus mindestens einem cyclischen Olefinmonomeren und mindestens einem acyclischen Olefinmonomeren aufgebaut ist.
3. Dekormaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer ein Norbornen/Ethylen- oder Tetracyclododecen/Ethylen-Co-Oligomer ist.
4. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer eine Verschlaufungslänge von $M_c = 2 * M_e = 10.000$ g/mol aufweist.
5. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer ein Molekulargewicht von <5.000 g/mol aufweist.
6. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine mittlere Kettenlänge von kleiner $2 * M_e$ besitzt.
7. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die intrinsische Viskosität des Cycloolefin-Co-Oligomeren im Bereich von $[\eta] \leq 25$ bis ≤ 15 liegt.
8. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des Cycloolefin-Co-Oligomeren zwischen 0,95 und 1,05 g/cm³ liegt.

9. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Trübung von 1 - 10 % besitzt.
- 5 10. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Klarheit von 90 – 99 % besitzt.
- 10 11. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloolefin-Co-Oligomer eine Brillanz von 85 – 140 % besitzt.
12. Dekormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, in Kugel-, Zylinder- oder Plattenform.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung eines Dekormaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cycloolefin-Co-Oligomer aufschmilzt, in geschmolzenem Zustand in die gewünschte Form bringt und dann abkühlt.
- 20 14. Verfahren zur Herstellung eines Dekormaterials nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Cycloolefin-Co-Oligomer aufschmilzt, in geschmolzenem Zustand in die gewünschte Form bringt und dann mit einem Sandvikband derart abkühlt, dass eine starke Schwindung in den Dekorationsperlen entsteht, so dass die Dichte der Dekorationsperlen < 1,00 g / cm³ ist.
- 25 15. Mischung aus zwei oder mehreren Dekormaterialien nach Anspruch 1, wobei mindestens ein Teil des Dekormaterial eine Dichte von größer 1,0 g/cm³ und ein anderer Teil eine Dichte von kleiner und/oder gleich 1,0 g/cm³ aufweist.
- 30 16. Verwendung eines Dekormaterials nach Anspruch 1 als Füllmaterial in Vasen, als Auslegware in Schaufenstern oder als Tischdekorationsmaterial.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abb. 1: Verfahrensschema der Fa. Sandvik zur Herstellung von Granulatpastillen



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Material, welches sich aufgrund seiner technischen Eigenschaften, insbesondere seiner optischen Eigenschaften hervorragend als Dekormaterial eignet. Bei dem Material handelt es sich um oligomere Cycloolefine, insbesondere Cycloolefin-Homoooligomere sowie Cycloolefin-Co-Oligomere, die durch einen hohen Brechungsindex und eine hohe Abbé-Zahl gekennzeichnet sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F232/00 B44C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F B44C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 224 123 A (PPG INDUSTRIES, INC) 3 June 1987 (1987-06-03) abstract page 5, line 32 – page 7, line 4 examples III,VII,X	1-16
A	DE 196 52 338 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 18 June 1998 (1998-06-18) page 13, line 2 – page 16, line 43	1-16
A	US 4 591 626 A (KAWAI ET AL) 27 May 1986 (1986-05-27) column 2, line 35 – column 9, line 45	1-16
A	US 6 313 251 B1 (TOH HUAN KIAK ET AL) 6 November 2001 (2001-11-06) column 2, line 1 – column 13, line 44	1-16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogel, T

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/012962

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0224123	A	03-06-1987	CA 1290489 C DE 3682031 D1 EP 0224123 A2 JP 1920177 C JP 6045658 B JP 62129337 A US 4959429 A	08-10-1991 21-11-1991 03-06-1987 07-04-1995 15-06-1994 11-06-1987 25-09-1990
DE 19652338	A1	18-06-1998	AU 5856998 A DE 59704899 D1 WO 9827125 A1 EP 0946616 A1 ES 2165637 T3 JP 2001506293 T US 6365686 B1	15-07-1998 15-11-2001 25-06-1998 06-10-1999 16-03-2002 15-05-2001 02-04-2002
US 4591626	A	27-05-1986	JP 1890823 C JP 6015579 B JP 61073705 A JP 60090204 A JP 1878839 C JP 6004689 B JP 60099111 A DE 3484047 D1 EP 0141610 A2 US RE34061 E	07-12-1994 02-03-1994 15-04-1986 21-05-1985 07-10-1994 19-01-1994 03-06-1985 07-03-1991 15-05-1985 08-09-1992
US 6313251	B1	06-11-2001	AT 199916 T AU 709040 B2 AU 5680796 A WO 9638486 A1 BR 9608514 A CA 2221939 A1 CN 1185789 A ,C DE 69612195 D1 DE 69612195 T2 EP 0828766 A1 IL 118440 A JP 11507087 T US 6166158 A US 5977276 A	15-04-2001 19-08-1999 18-12-1996 05-12-1996 08-06-1999 05-12-1996 24-06-1998 26-04-2001 02-08-2001 18-03-1998 23-12-2001 22-06-1999 26-12-2000 02-11-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012962

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F232/00 B44C5/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F B44C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 224 123 A (PPG INDUSTRIES, INC) 3. Juni 1987 (1987-06-03) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 32 – Seite 7, Zeile 4 Beispiele III, VII, X	1-16
A	DE 196 52 338 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 18. Juni 1998 (1998-06-18) Seite 13, Zeile 2 – Seite 16, Zeile 43	1-16
A	US 4 591 626 A (KAWAI ET AL) 27. Mai 1986 (1986-05-27) Spalte 2, Zeile 35 – Spalte 9, Zeile 45	1-16
A	US 6 313 251 B1 (TOH HUAN KIAK ET AL) 6. November 2001 (2001-11-06) Spalte 2, Zeile 1 – Spalte 13, Zeile 44	1-16

<input type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. März 2005	30/03/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vogel, T

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0224123	A	03-06-1987	CA DE EP JP JP JP US	1290489 C 3682031 D1 0224123 A2 1920177 C 6045658 B 62129337 A 4959429 A		08-10-1991 21-11-1991 03-06-1987 07-04-1995 15-06-1994 11-06-1987 25-09-1990
DE 19652338	A1	18-06-1998	AU DE WO EP ES JP US	5856998 A 59704899 D1 9827125 A1 0946616 A1 2165637 T3 2001506293 T 6365686 B1		15-07-1998 15-11-2001 25-06-1998 06-10-1999 16-03-2002 15-05-2001 02-04-2002
US 4591626	A	27-05-1986	JP JP JP JP JP JP JP DE EP US	1890823 C 6015579 B 61073705 A 60090204 A 1878839 C 6004689 B 60099111 A 3484047 D1 0141610 A2 RE34061 E		07-12-1994 02-03-1994 15-04-1986 21-05-1985 07-10-1994 19-01-1994 03-06-1985 07-03-1991 15-05-1985 08-09-1992
US 6313251	B1	06-11-2001	AT AU AU WO BR CA CN DE DE EP IL JP US US	199916 T 709040 B2 5680796 A 9538485 A1 9608514 A 2221939 A1 1185789 A ,C 69612195 D1 69612195 T2 0828766 A1 118440 A 11507087 T 6166158 A 5977276 A		15-04-2001 19-08-1999 18-12-1996 05-12-1996 08-06-1999 05-12-1996 24-06-1998 26-04-2001 02-08-2001 18-03-1998 23-12-2001 22-06-1999 26-12-2000 02-11-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)